

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 945 165 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(51) Int. Cl.⁶: **B01D 53/50**, B01D 53/94,
B01J 20/04, F01N 3/08

(21) Anmeldenummer: 99105440.4

(22) Anmeldetag: 17.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.03.1998 DE 19813655

(71) Anmelder:
**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Strehlau, Wolfgang, Dr.**
65538 Grosskrotzenburg (DE)
• **Göbel, Ulrich, Dr.**
65795 Hattersheim (DE)
• **Domesle, Rainer, Dr.**
63755 Alzenau-Kälberau (DE)
• **Lox, Egbert, Dr.**
63457 Hanau (DE)
• **Kreuzer, Thomas, Dr.**
61184 Karben (DE)

(54) **Speichermaterial für Schwefeloxide**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Speichermaterial für Schwefeloxide, welches einen Magnesium-Aluminat-Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) enthält und als sogenannte Schwefelfalle zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Sauerstoff enthaltenden Abgasen industrieller Prozesse verwendet werden kann. Insbesondere kann es bei der katalytischen Abgasreinigung von Brennkraftmaschinen zur Entfernung der Schwefeloxide aus dem Abgas eingesetzt werden, um die Abgaskatalysatoren vor einer Vergiftung durch Schwefel zu schützen. Das Material ist dadurch gekennzeichnet, daß es ein Molverhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid im Bereich von über 1,1:1 aufweist und daß das im stöchiometrischen Überschuß vorhandene Magnesiumoxid homogen in hochdisperser Form im Speichermaterial verteilt ist.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 945 165 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Speichermaterial für Schwefeloxide, welches einen Magnesium-Aluminat-Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) enthält und als sogenannte Schwefelfalle zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Sauerstoff enthaltenden Abgasen industrieller Prozesse verwendet werden kann. Insbesondere kann es bei der katalytischen Abgasreinigung von Brennkraftmaschinen zur Entfernung der Schwefeloxide aus dem Abgas eingesetzt werden, um die Abgaskatalysatoren vor einer Vergiftung durch Schwefel zu schützen.

[0002] Im Abgas von Brennkraftmaschinen finden sich als wesentliche Schadstoffe Kohlenmonoxid CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxide NO_x . Darüber hinaus enthält das Abgas noch geringe Anteile an Wasserstoff H_2 sowie Schwefeloxide SO_x , die vom Schwefelgehalt des Kraftstoffes und der Schmieröle der Maschine herrühren. Durch moderne Abgaskatalysatoren können die Schadstoffe mit Ausnahme der Schwefeloxide im stöchiometrischen Betrieb einer Brennkraftmaschine zu einem hohen Prozentsatz in die unschädlichen Komponenten Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff umgesetzt werden. Die für die Abgasreinigung von stöchiometrisch betriebenen Brennkraftmaschinen entwickelten Katalysatoren werden als Dreiwegkatalysatoren bezeichnet.

[0003] Moderne Brennkraftmaschinen werden zur Kraftstoffeinsparung zunehmend mit mageren Luft/Kraftstoff-Gemischen betrieben. Während die Reinigung der Abgase von stöchiometrisch betriebenen Brennkraftmaschinen einen sehr hohen Stand erreicht hat, stellt die Reinigung der Abgase von mager betriebenen Brennkraftmaschinen noch ein großes Problem dar. Während der überwiegenden Dauer ihres Betriebes arbeiten diese Brennkraftmaschinen mit Luftzahlen größer als 1,3. Ihr Abgas enthält etwa 3 bis 15 Vol.-% Sauerstoff. Mit der Luftzahl λ wird das auf stöchiometrische Bedingungen normierte Luft/Kraftstoff-Verhältnis bezeichnet.

[0004] Im Abgas von mager betriebenen Brennkraftmaschinen liegen also stark oxidierende Bedingungen vor. Unter diesen Bedingungen können die Stickoxide im Abgas nicht mehr auf einfache Weise zu unschädlichem Stickstoff umgesetzt werden.

[0005] Zur Lösung dieses Problems wurden unter anderem sogenannte Stickoxid-Speicherkatalysatoren entwickelt, die die Stickoxide unter mageren Abgasbedingungen zu Stickstoffdioxid oxidieren und dieses in Form von Nitraten abspeichern. Nach Erreichen der Speicherkapazität des Katalysators wird er regeneriert. Dies geschieht durch Anfeuchten des Abgases und gegebenenfalls durch Anheben der Abgastemperatur. Hierdurch werden die gespeicherten Nitrate zersetzt und als Stickoxide an den Abgasstrom abgegeben. Die freigesetzten Stickoxide werden dann am Speicherkatalysator unter Oxidation der im fetten Abgas enthaltenen reduktiven Komponenten (Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Wasserstoff) zu Stickstoff reduziert. Hierdurch erhält der Speicherkatalysator seine ursprüngliche Speicherkapazität zurück. Ein solcher Speicherzyklus dauert etwa 60 bis 100 Sekunden, wobei für die Regeneration etwa 0,5 bis 20 Sekunden benötigt werden.

[0006] Funktionsweise und Zusammensetzung von Stickoxid-Speicherkatalysatoren sind zum Beispiel aus der EP 0 560 991 B1 bekannt. Als Speichermaterial enthalten diese Katalysatoren wenigstens eine Komponente aus der Gruppe der Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium), der Erdalkalimetalle (Barium, Kalzium) oder der Seltenerdmetalle (Lanthan, Yttrium). Als katalytisch aktives Element enthält der Speicherkatalysator Platin. Die Aufgabe der katalytisch aktiven Komponente ist es einerseits, die Stickoxide im Abgas unter mageren Bedingungen zu Stickstoffdioxid zu oxidieren und die freigesetzten Stickoxide unter fetten Abgasbedingungen zu Stickstoff zu reduzieren.

[0007] Ein wesentliches Hindernis für den Einsatz von Stickoxid-Speicherkatalysatoren stellt der Gehalt des Abgases an Schwefeloxiden dar, da diese am Speicherkatalysator unter mageren Abgasbedingungen ebenfalls oxidiert werden und mit den Speicherkomponenten zu thermisch sehr stabilen Sulfaten reagieren, die während der normalen Regeneration des Speicherkatalysators nicht zerstört werden können. Somit vermindert sich die Speicherkapazität des Speicherkatalysators mit zunehmender Betriebsdauer, indem die Speicherkomponenten durch Sulfate blockiert werden.

[0008] Die Abspeicherung von Stickoxiden und Schwefeloxiden auf einem Speicherkatalystor zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Speicherung und Freisetzung der Stickoxide finden nur in einem eng begrenzten Temperaturintervall (Temperaturfenster) statt, welches zum Beispiel bei den häufig zum Einsatz kommenden Erdalkalimetalloxiden zwischen etwa 200 und 500°C liegt. Die untere Temperaturgrenze ist kinetisch bedingt, während die obere Grenztemperatur durch die thermische Stabilität der gebildeten Nitrate gegeben ist. Die Sulfate der Erdalkalimetalloxide werden erst bei noch höheren Temperaturen unter reduzierenden Abgasbedingungen zersetzt.

[0009] Zur Vermeidung einer Vergiftung des Speicherkatalysators mit Sulfaten wird gemäß der EP 0 582 917 A1 vorgeschlagen, die Vergiftung des Speicherkatalysators mit Schwefel durch eine stromaufwärts des Speicherkatalysators in den Abgasstrom eingefügte Schwefelfalle zu vermindern. Als Speichermaterialien für die Schwefelfalle werden Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium und Cäsium), Erdalkalimetalle (Barium und Kalzium) und Seltenerdmetalle (Lanthan, Yttrium) vorgeschlagen. Die Schwefelfalle weist dabei zusätzlich als katalytisch aktive Komponente Platin auf. Nachteilig bei dem Vorschlag der EP 0 582 917 A1 ist allerdings, daß keine Entschwefelung der Schwefelfalle vorgesehen ist, das heißt nach Erreichen der Speicherkapazität der Schwefelfalle passieren die im Abgas enthaltenen Schwefeloxide die Schwefelfalle ungehindert und können den nachgeschalteten Stickoxid-Speicherkatalysator vergiften.

[0010] Eine Verbesserung dieses Konzeptes gibt die EP 0 625 633 A1 an. Gemäß dieser Schrift wird ebenfalls vor

dem Stickoxid-Speicherkatalysator eine Schwefelfalle im Abgasstrom der Brennkraftmaschine angeordnet. Diese Kombination aus Schwefelfalle und Stickoxid-Speicherkatalysator wird so betrieben, daß unter mageren Abgasbedingungen Schwefeloxide auf der Schwefelfalle und die Stickoxide auf dem Stickoxid-Speicherkatalysator gespeichert werden. Durch periodisches Ändern der Abgasbedingungen von mager nach fett werden die auf der Schwefelfalle gespeicherten Sulfate zu Schwefeldioxid und die auf dem Stickoxid-Speicherkatalysator gespeicherten Nitrate zu Stickstoffdioxid zersetzt. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, daß Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid über dem Stickoxid-Speicherkatalysator miteinander zu Schwefeltrioxid und Stickstoffmonoxid reagieren und Schwefeltrioxid auf dem Stickoxid-Speicherkatalysator in Form von Sulfaten gespeichert wird.

[0011] Alternativ hierzu kann vorgesehen werden, die Abgastemperatur zur Entschwefelung der Schwefelfalle auf Werte anzuheben, die oberhalb der Grenztemperatur des Speicherkatalysators für die Speicherung der Stickoxide liegen. In diesem Fall ist sichergestellt, daß auf dem Speicherkatalysator während der Entschwefelung der Schwefelfalle keine gespeicherten Stickoxide mehr vorhanden sind. Die oben beschriebene Reaktion von Schwefeldioxid mit den Stickoxiden kann in diesem Fall nicht stattfinden. Dies setzt allerdings voraus, daß die Schwefeloxide erst oberhalb einer bestimmten Abgastemperatur von der Schwefelfalle freigesetzt werden, die unter Berücksichtigung einer möglichen Temperaturdifferenz zwischen Schwefelfalle und Speicherkatalysator oberhalb der oberen Grenztemperatur des Speicherkatalysators liegt.

[0012] Die Anforderungen an die Speichermaterialien für die Schwefelfalle bei Anwendung in den beschriebenen Verfahren erfordern eine hohe Speicherkapazität, eine Temperatur $T_{S,DeSO_x}$ (Entschwefelungstemperatur) für den Beginn der Entschwefelung, die sich durch bestimmte Maßnahmen an die Erfordernisse des Stickoxid-Speicherkatalysators und der Temperaturverhältnisse in der Abgasanlage anpassen läßt sowie eine möglichst hohe Zersetzungsrate für die Sulfate oberhalb der Entschwefelungstemperatur $T_{S,DeSO_x}$.

[0013] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Speichermaterial für Schwefeloxide anzugeben, welches die beschriebenen Anforderungen weitgehend erfüllt.

[0014] Diese Aufgabe wird durch ein Speichermaterial für Schwefeloxide gelöst, welches einen Magnesium-Aluminat-Spinell ($MgO \cdot Al_2O_3$) enthält. Das Material ist dadurch gekennzeichnet, daß es ein Molverhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid von über 1,1:1 aufweist und daß das im stöchiometrischen Überschuß vorhandene Magnesiumoxid homogen in hochdisperser Form im Speichermaterial verteilt ist.

[0015] Aus der US 4,883,783 ist die Verwendung von Mg/Al-Spinell zur Verminderung von Schwefeldioxid-Emissionen von katalytischen Crack-Anlagen bekannt. Gemäß dieser Patentschrift wird der Mg/Al-Spinell bevorzugt synthetisch hergestellt durch Reaktion eines wasserlöslichen, anorganischen Magnesiumsalzes mit einem wasserlöslichen Aluminatsalz. Magnesium- und Aluminatsalz werden in einem wäßrigen Medium aufgelöst. Dabei fällt ein Spinellvorläufer durch Neutralisation des Aluminats durch das saure Magnesiumsalz aus. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß kein Überschuß des sauren Magnesiumsalzes oder des Aluminats angewendet wird, um einen Niederschlag von überschüssigem Magnesiumoxid oder Aluminiumoxid zu verhindern. Gemäß der Patentschrift enthält der Mg/Al-Spinell noch geringe Mengen wenigstens einer Alkalimetallkomponente, einer Kalziumkomponente, einer Bariumkomponente, einer Strontiumkomponente und einer Berylliumkomponente. Darüber hinaus kann das Material noch eine Seltenerdmetall-Komponente enthalten.

[0016] Entgegen der Lehre dieser Patentschrift enthält das erfindungsgemäße Speichermaterial Magnesiumoxid im stöchiometrischen Überschuß. Das überschüssige Magnesiumoxid ist homogen im Mg/Al-Spinell verteilt und stabilisiert seine spezifische Oberfläche auch bei Anwendung hoher Temperaturen. Zu diesem Zweck ist wenigstens ein molares Verhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid von 1,1:1 erforderlich. Bevorzugt werden molare Verhältnisse von 2:1 bis 10:1, insbesondere von 2:1 bis 6:1, angewendet.

[0017] Auf dem erfindungsgemäßen Speichermaterial werden die Schwefeloxide im wesentlichen durch Reaktion mit dem überschüssigen Magnesiumoxid in Form von Magnesiumsulfat gespeichert. Die Stützstruktur aus Mg/Al-Spinell trägt nur zu einem geringen Teil zur Speicherkapazität bei. Das erfindungsgemäße Speichermaterial weist eine gute Alterungsbeständigkeit auf, was darauf zurückgeführt wird, daß die Schwefeloxide bevorzugt mit dem hochdispersen Magnesiumoxid reagieren. Dadurch wird die hochoberflächige Stützstruktur des Materials vor einer Zerstörung durch Reaktion mit den Schwefeloxiden des Abgases geschützt.

[0018] Zur Speicherung der Schwefeloxide ist es erforderlich, daß diese zunächst zu Schwefeltrioxid oxidiert werden. Dies kann durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator geschehen. Bevorzugt wird das Speichermaterial jedoch selbst mit katalytisch aktiven Komponenten für die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid versehen. Hierfür eignen sich die Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium, insbesondere das Platin, welches durch Imprägnieren mit einer löslichen Vorläuferverbindung in das Material eingebracht werden kann. Die Platingruppenmetalle werden in einer Konzentration von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Speichermaterials, in das Speichermaterial eingebracht.

[0019] Die auf dem Speichermaterial gespeicherten Sulfate werden durch Absenken der Luftzahl des Abgases unter 1 (Anfetten des Abgases) und Anheben der Abgastemperatur auf Werte über etwa 500°C zersetzt und in Form von Schwefeloxiden desorbiert. Das Material erhält durch diese „Entschwefelung“ seine ursprüngliche Speicherkapazität

zurück.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Speichermaterial noch mit wenigstens einem der Erdalkalimetalloxide Kalziumoxid, Strontiumoxid und Bariumoxid in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, dotiert. Durch diese Dotierung kann die Temperatur für den Beginn der Entschwefelung zu höheren Werten hin verschoben werden. Diese Möglichkeit ist von besonderer Bedeutung für die Kombination der Schwefelfalle mit einem nachgeschalteten Stickoxid-Speicherkatalysator.

[0021] Zusätzlich kann das Speichermaterial ein oder mehrere Seltenerdoxide, insbesondere Ceroxid und Lanthanoxid enthalten, die die Zersetzung der gebildeten Sulfaten unter fetten Abgasbedingungen und bei erhöhten Temperaturen unterstützen. Der Zusatz der Seltenerdoxide zum Speichermaterial kann ebenfalls 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, betragen. Ceroxid ist in Kombination mit Aluminiumoxid ein ungeeignetes Speichermaterial für Schwefeloxide (siehe Vergleichsbeispiel 3). In Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Speichermaterial wirkt es sich jedoch positiv auf die Kinetik der Entschwefelung aus.

[0022] Das erfindungsgemäße Material weist eine spezifische Oberfläche (gemessen nach DIN 66132) zwischen 100 und 300 m²/g auf. Unter Temperaturbelastung verringert sich diese Oberfläche, beträgt jedoch immer noch mindestens 20 m²/g nach Kalzination bei 1050°C für die Dauer von 24 Stunden.

[0023] Das erfindungsgemäße Speichermaterial wird bevorzugt durch Kalzination eines Magnesium/Aluminium-Hydrotalcits (Mg/Al-Hydrotalcit) hergestellt. Mg/Al-Hydrotalcit ist ein doppelschichtiges Hydroxid des Magnesiumoxids und Aluminiumoxids.

[0024] Seine stöchiometrische Zusammensetzung weist die Summenformel $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ auf. Das molare Verhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid beträgt also 6. Kommerziell erhältlich sind Materialien mit molaren Verhältnissen von 1 bis 6. Die Herstellung von synthetischem Mg/Al-Hydrotalcit wird zum Beispiel in der WO 96/05140 beschrieben.

[0025] Zur Überführung des Mg/Al-Hydrotalcit in das Speichermaterial für Schwefeloxide wird er bei einer Temperatur von 400 bis 600°C für die Dauer von 1 bis 10, bevorzugt 4 Stunden, kalziniert. Der als Ausgangsmaterial verwendete Mg/Al-Hydrotalcit weist dabei das für das fertige Speichermaterial gewünschte Molverhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid auf. Durch die Kalzination wandelt sich der Hydrotalcit in stöchiometrisch zusammengesetzten Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) um, wobei das im stöchiometrischen Überschuß vorhandene Magnesiumoxid in feinsten Verteilung im so gebildeten Speichermaterial vorliegt.

[0026] Die Kalzinierung des Mg/Al-Hydrotalcits vor der Verwendung als Speichermaterial ist nicht unbedingt erforderlich, da die Umwandlung des Hydrotalcits in Spinell auch während der Anwendung zum Beispiel durch die heißen Abgase der Brennkraftmaschinen erfolgen kann. Im Sinne einer reproduzierbaren Fertigung ist jedoch eine Kalzinierung des Hydrotalcits vor der Verwendung als Speichermaterial für Schwefeloxide zu empfehlen.

[0027] Vor oder nach der Kalzination werden die Dotierungselemente, gegebenenfalls die Seltenerdoxide und die katalytisch aktiven Komponenten durch Imprägnieren mit löslichen Vorläuferverbindungen in das Speichermaterial eingebracht. Anschließend wird das Material zur thermischen Zersetzung der Vorläuferverbindungen erneut kalziniert. Das Einbringen der zusätzlichen Stoffe in das Speichermaterial kann entweder gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander vorgenommen werden. Die Seltenerdoxide können auch als Feststoffe mit dem Speichermaterial gemischt werden.

[0028] Für das erfindungsgemäße Speichermaterial gibt es vielfältige Einsatzmöglichkeiten in industriellen Prozessen wie zum Beispiel beim Fluid Catalytic Cracking-Verfahren (FCC) und bei der Abgasreinigung von Kraftfahrzeugen. Im letzteren Fall kann es wie schon erläutert als separate Schwefelfalle eingesetzt, oder direkt in den vor Vergiftung durch Schwefel zu schützenden Stickoxid-Speicherkatalysator eingearbeitet werden. Die letztere Ausführungsform führt zu einer deutlichen Erhöhung der Schwefelresistenz des Stickoxid-Speicherkatalysators und kann die Verwendung einer separaten Schwefelfalle überflüssig machen.

[0029] Wird das Speichermaterial als separate Schwefelfalle eingesetzt, so ist zur Oxidation der Schwefeloxide des Abgases zu Schwefeltrioxid entweder ein vorgeschalteter Oxidationskatalysator erforderlich oder das Speichermaterial muß selbst mit katalytisch aktiven Komponenten zur Oxidation der Schwefeloxide versehen werden. Wird die Schwefelfalle in diesem Fall dicht hinter der Brennkraftmaschine angeordnet, so übernimmt sie auch gleichzeitig die Funktion eines Vorkatalysators.

[0030] Das Speichermaterial wird bevorzugt zur Herstellung von Schwefelfallen für die Reinigung der Abgase von mager betriebenen Brennkraftmaschinen verwendet. Zu diesem Zweck wird es allein oder in Mischung mit anderen Materialien in Form einer Beschichtung auf monolithische Tragkörper aufgebracht. Bei diesen Tragkörpern kann es sich um Wabenkörper aus Keramik oder Metall, um offenporige Keramikschäume oder um beliebige andere gasdurchlässige Tragstrukturen handeln. Die Konzentration des Speichermaterials auf diesen Tragkörpern liegt bevorzugt im Bereich zwischen 50 und 200 Gramm pro Liter Volumen des Tragkörpers.

[0031] Bei den in Mischung mit dem Speichermaterial verwendbaren Materialien kann es sich um hochoberflächige Materialien handeln, die üblicherweise bei der Herstellung von Autoabgaskatalysatoren als Trägermaterialien für die katalytisch aktiven Edelmetalle eingesetzt werden. Als hochoberflächig werden gewöhnlich Materialien mit einer spezi-

fischen Oberfläche von mehr als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bezeichnet. Geeignete Materialien dieser Art sind aktives Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Siliziumdioxid, Mischoxide hiervon, Zeolithe oder physikalische Mischungen dieser Oxide. Das Speichermaterial kann dabei in einem Gewichtsverhältnis zu den Zusatzstoffen von 1:5 bis 20:1 stehen.

[0032] Die katalytisch aktiven Komponenten (Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium) werden durch Imprägnieren in die Schwefelfalle eingebracht. Die Schwefelfalle kann weiterhin mit Promotoren aus der Gruppe der Übergangsmetalloxide versehen werden. Geeignete Übergangsmetalle, die die katalytische Funktion der Schwefelfalle unterstützen, sind Zink, Nickel, Chrom, Kobalt, Kupfer und Silber.

[0033] Das Speichermaterial kann also in Kombination mit mehreren anderen Komponenten in Schwefelfallen eingesetzt werden. Eine bevorzugte Schwefelfalle besteht zum Beispiel aus einer Mischung aus Aluminiumoxid und dem erfindungsgemäßen Material. Außerdem kann das Speichermaterial noch mit Erdalkalielelementen dotiert sein. Prinzipiell sind auch diese zusätzlichen Komponenten der Schwefelfalle in der Lage, Schwefeltrioxid in Form von Sulfaten zu binden.

[0034] Wird zum Beispiel Aluminiumoxid als einziges Material eingesetzt, so werden die Schwefelkomponenten in Form von Aluminiumsulfat gebunden. Hierdurch verringert sich jedoch die spezifische Oberfläche des Aluminiumoxids stark. Dies hat zur Folge, daß die Bildungsrate von Aluminiumsulfat mit zunehmender Alterung der Schwefelfalle zurückgeht. Durch Mischen des Aluminiumoxids mit dem erfindungsgemäßen Speichermaterial kann dieser Alterungsprozeß weitgehend verhindert werden, da sich in diesem Fall bevorzugt das stabilere Magnesiumsulfat bildet.

[0035] In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen werden verschiedene Formulierungen von Schwefelfallen mit und ohne Verwendung des erfindungsgemäßen Speichermaterials miteinander verglichen. Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Formulierungen zu gewährleisten, wurden die Mengen der einzelnen Komponenten jeweils so bemessen, daß die theoretische Gesamtspeicherkapazität der Schwefelfallen in allen Beispielen etwa $4,7 \text{ Mol Sulfat}$ betrug. Hierzu wurde angenommen, daß Aluminiumoxid vollständig in Aluminiumsulfat und Magnesiumoxid vollständig in Magnesiumsulfat überführt werden kann. Ebenso wurde bei den Dotierungselementen vorgegangen. Die jeweilige Menge der Dotierungselemente wurde so bemessen, daß ihre theoretischen Speicherkapazität $0,17 \text{ Mol Schwefel pro Liter}$ der Schwefelfallen betrug. Die Speicherkapazität des Spinells wurde als Summe der Speicherkapazitäten der in ihm enthaltenen Anteile an Magnesiumoxid und Aluminiumoxid berechnet.

[0036] Bei allen Schwefelfallen wurde als Edelmetallkomponente Platin verwendet.

Es zeigen

[0037]

Figur 1-4: Entschwefelung der Schwefelfallen der Beispiele 2 bis 5

Figur 5-7: Entschwefelung der Schwefelfallen der Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Figur 8: Entschwefelungsverhalten einer Schwefelfalle bei 640°C und Absenken der Luftzahl auf einen Wert von 0,98

Figur 9: Entschwefelungsverhalten einer Schwefelfalle bei 640°C und Absenken der Luftzahl auf einen Wert von 0,95

Figur 10: Dauer der Entschwefelung in Abhängigkeit von der Luftzahl

Figur 11: Prozentanteile von Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff im Abgas hinter der Schwefelfalle bei verschiedenen Luftzahlen während der Entschwefelung

Beispiel 1

[0038] Es wurden drei verschiedenen zusammengesetzte Mg/Al-Hydrotalcite I, II und III zur Herstellung des erfindungsgemäßen Speichermaterials verwendet. Zur Überführung in das erfindungsgemäße Material wurden die Hydrotalcite für die Dauer von 4 Stunden bei 550°C kalzinieren.

[0039] Tabelle 1 zeigt die Molverhältnisse für diese drei Materialien und ihre spezifischen Oberflächen nach DIN 66132 im Frischzustand sowie nach vierstündiger Kalzinierung bei 550°C (Überführung in das erfindungsgemäße Speichermaterial) und nach Kalzinierung bei 1050°C für die Dauer von 24 Stunden. Das Speichermaterial besitzt nach dieser Kalzinierung noch immer eine spezifische Oberfläche von wenigstens $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabelle 1

	Mg/Al-Hydrotalcit		
	I	II	III
Molverhältnis MgO/Al ₂ O ₃	5,7	2,6	1,3
Spezifische Oberfläche			
frisch [m ² /g]	200	235	256
550°C 4 h [m ² /g]	155	200	214
1050°C 24 h [m ² /g]	56	37	26

Beispiel 2

[0040] Es wurde eine wäßrige Dispersion von γ -Al₂O₃ (spezifische Oberfläche 140 m²/g, Partikelgröße d₅₀ = 4 µm) und Mg/Al-Hydrotalcit (Partikelgröße d₅₀ = 4 µm) mit einem Gewichtsverhältnis Mg/Al-Hydrotalcit zu γ -Al₂O₃ von 14:3 angefertigt. Der verwendete Mg/Al-Hydrotalcit wies ein Molverhältnis MgO/Al₂O₃ von 2,6 auf. Er wurde in einer Vorbehandlung bei 550°C für die Dauer von 4 Stunden an Luft kalziniert und so in das erfindungsgemäße Speichermaterial überführt. Danach besaß das Material noch eine spezifische Oberfläche von 200 m²/g (Hydrotalcit II von Beispiel 1).

[0041] Es wurden mehrere Wabenkörper aus Cordierit mit einer Zelldichte von 62 cm⁻² und einem Volumen von 0,8 Litern durch Tauchen in diese Dispersion mit insgesamt 170 g Trockenmasse pro Liter Wabenkörpervolumen beschichtet (140 g/l Hydrotalcit und 30 g/l γ -Al₂O₃). Die Beschichtung wurde bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert. Anschließend wurden die beschichteten Wabenkörper durch Tauchen in eine wäßrige Lösung von Platintetraamminnitrat Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ imprägniert, bei 120°C getrocknet und bei 500°C für 2 Stunden an Luft kalziniert. Die fertigen Schwefelfallen enthielten 2 g Platin pro Liter Wabenkörper.

Beispiel 3

[0042] Eine in Beispiel 2 hergestellte Schwefelfalle wurde durch Tauchen in eine wäßrige Lösung von Kalziumnitrat, Trocknen bei 120°C und Kalzinieren bei 500°C an Luft mit 10 g Kalziumoxid pro Liter Volumen der Schwefelfalle beladen.

Beispiel 4

[0043] Eine weitere in Beispiel 2 hergestellte Schwefelfalle wurde durch Tauchen in eine wäßrige Lösung von Strontiumacetat, Trocknen bei 120°C und Kalzinieren bei 500°C an Luft mit 17,5 g Strontiumoxid pro Liter beladen.

Beispiel 5

[0044] Eine weitere in Beispiel 2 hergestellte Schwefelfalle wurde durch Tauchen in eine wäßrige Lösung von Bariumacetat, Trocknen bei 120°C und Kalzinieren bei 500°C an Luft mit 26,0 g Bariumoxid pro Liter beladen.

Beispiel 6

[0045] Eine weitere in Beispiel 2 hergestellte Schwefelfalle wurde durch Tauchen in eine wäßrige Lösung von Lanthanacetat, Trocknen bei 120°C und Kalzinieren bei 500°C an Luft mit 18,5 g Lanthanoxid pro Liter beladen.

Vergleichsbeispiel 1

[0046] Zur Herstellung einer konventionellen Schwefelfalle wurde eine wäßrige Dispersion von γ -Al₂O₃ (spezifische Oberfläche 140 m²/g, Partikelgröße d₅₀ = 4 µm) angefertigt und ein weiterer Wabenkörper aus Cordierit durch Tauchen in diese Dispersion mit 160 g γ -Al₂O₃ pro Liter Wabenkörpervolumen beschichtet. Die Beschichtung wurde bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert.

[0047] Die Beschichtung wurde mit einer wäßrigen Lösung von Platintetraamminnitrat imprägniert, erneut bei 120°C getrocknet und bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden an Luft kalziniert. Die fertige Beschichtung enthielt 2 g Platin pro

Liter des Wabenkörpervolumens. Im Anschluß daran wurde die Beschichtung durch erneutes Tauchen in eine wäßrige Lösung von Eisen(III)nitrat imprägniert, bei 120°C getrocknet und bei 500°C an Luft kalziniert. Die kalzinierte Beschichtung enthielt Eisen in einer Menge von 9,1 g pro Liter, berechnet als Eisen(III)oxid.

5 Vergleichsbeispiel 2

[0048] Es wurde eine weitere konventionelle Schwefelfalle nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 1 wurde die Beschichtung nicht mit Eisennitrat, sondern mit Manganacetat imprägniert. Die fertige Schwefelfalle enthielt Mangan in einer Menge von 14,8 g pro Liter Wabenkörpervolumen, berechnet als Mangan(IV)oxid.

Vergleichsbeispiel 3

[0049] Es wurde eine weitere konventionelle Schwefelfalle nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 1 wurde die Beschichtung nicht mit Eisennitrat sondern mit Cernitrat imprägniert. Die fertige Schwefelfalle enthielt Cer in einer Menge von 29,2 g pro Liter Wabenkörpervolumen, berechnet als Cer(IV)oxid.

[0050] Die Zusammensetzung der in den vorstehenden Beispielen angefertigten Schwefelfallen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Schwefelfallen					
Beispiel	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [g/l]	Hydrotalcit [g/l]	Dotierung		Platin [g/l]
			Material	[g/l]	
B1	30	140	--	--	2
B2	30	140	CaO	10	2
B3	30	140	SrO	17,5	2
B4	30	140	BaO	26	2
B5	30	140	La ₂ O ₃	18,5	2
B6	30 + 30 g Rh/Al ₂ O ₃	140	--	--	2 + 0,9 g Rh
VB1	160		Eisenoxid	9,1	2
VB2	160		Manganoxid	14,8	2
VB3	160		Ceroxid	19,5	2

Tabelle 3

Meßergebnisse						
Beispiel	Emittierter Schwefel als SO ₂ [g]	freigesetzter Schwefel in [g] als			SO ₂ / H ₂ S / COS Desorption [°C]	
		SO ₂ [g]	H ₂ S [g]	COS [g]	T _{S, DesSOx}	T _{End}
B1	4,53	4,11	0,02	nicht meßbar	475	675
B2	4,49	3,93	0,03	nicht meßbar	500	700
B3	4,65	4,61	0,01	nicht meßbar	520	730
B4	4,43	4,32	0,01	nicht meßbar	550	735
VB1	4,46	1,33	0,03	nicht meßbar	520	610
VB2	4,61	2,47	0,02	nicht meßbar	400	700

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Meßergebnisse						
Beispiel	Emittierter Schwefel als SO ₂ [g]	freigesetzter Schwefel in [g] als			SO ₂ / H ₂ S / COS Desorption [°C]	
		SO ₂ [g]	H ₂ S [g]	COS [g]	T _{S,DeSO_x}	T _{End}
VB3	4,55	4,41	0,01	nicht meßbar	350	600

Anwendungsbeispiel 1

[0051] Für den wirkungsvollen Einsatz einer Schwefelfalle in Verbindung mit einem Stickoxid-Speicherkatalysator ist ihre Speicherkapazität unter mageren Abgasbedingungen, die Vermeidung von Sekundäremissionen bei der Freisetzung des gespeicherten Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff H₂S und Karbonylsulfid COS sowie die Entschwefelungstemperatur T_{S,DeSO_x} und die Freisetzungsrate für die Schwefeloxide in Abhängigkeit von Abgastemperatur und Luftzahl des Abgases von Bedeutung.

[0052] Zur Beurteilung der Schwefelfallen gemäß der Beispiele 2 bis 6 sowie der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurden daher folgende Untersuchungen durchgeführt:

[0053] Die in den Beispielen beschriebenen Schwefelfallen wurden zunächst für 5 Stunden an einem mageren Ottomotor, welcher bei einer Luftzahl von 1,5 betrieben wurde unter Verwendung von Kraftstoff mit 400 Gew.-ppm Schwefelgehalt mit Schwefel beladen. Die Abgastemperatur vor der Schwefelfalle betrug dabei 400°C. Die eingesetzten Schwefelfallen hatten ein Volumen von jeweils 0,8 Liter. Der Durchsatz des Abgases betrug 42000 NI/h.

[0054] Zunächst wurden die Rohemissionen des Motors an Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Karbonylsulfid mit einem Ionen-Molekülreaktionsmassenspektrometer (IMR-MS) ermittelt. Nach Einbau der jeweiligen Schwefelfalle in die Abgasanlage wurde der zeitliche Verlauf der Emissionen hinter der Schwefelfalle gemessen. Aus diesen Meßwerten wurden sowohl die vom Motor emittierte Schwefelmenge als auch die von den Schwefelfallen aufgenommenen Schwefelmengen durch Integration über der Zeit berechnet. Anschließend wurden die Schwefelfallen bei einer Luftzahl von 0,98 langsam auf 750°C aufgeheizt. Mit Hilfe des IMR-MS wurden die von den Schwefelfallen abgegebenen Konzentrationen an Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Karbonylsulfid im Abgasstrom während des Aufheizvorganges in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 3 sowie in den Figuren 1 bis 7 dargestellt.

[0055] Die Messungen zeigen, daß von den Schwefelfallen der Beispiele 2 bis 5 während der Magerlaufzeit die vom Motor emittierten Schwefelmengen annähernd quantitativ aufgenommen wurden. Während der Entschwefelung im fetten Abgas konnte der Schwefel wieder weitgehend quantitativ freigesetzt werden. Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt dagegen eine deutlich niedrigere Schwefelaufnahme. Die Entschwefelung verläuft allerdings auch hier annähernd quantitativ. Vergleichsbeispiel 2 zeigt einen sehr breiten Desorptionsbereich für den Schwefel, der ein schnelles Entschwefeln der Schwefelfalle nicht zuläßt. Außerdem beginnt die Entschwefelung ebenso wie bei Vergleichsbeispiel 3 schon bei sehr niedrigen Temperaturen. Eine Überlappung der Schwefelfreisetzung mit dem Aktivitätsfenster üblicher Speicherkatalysatoren kann damit nicht verhindert werden.

[0056] Die letzten beiden Spalten in Tabelle 3 geben die Temperatur des Abgases bei Beginn der Entschwefelung T_{S,DeSO_x} sowie die Endtemperatur T_{End} nach Abschluß der Entschwefelung an. Die Differenz zwischen beiden sollte möglichst gering sein, um eine schnelle Entschwefelung der Schwefelfalle zu gewährleisten. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 4 liegt die Temperaturdifferenz bei 200, 210 und 185°C. Bei den Vergleichsbeispielen VB2 und VB3 wurden Werte von 300 und 250°C gemessen. Die Temperaturdifferenz in Vergleichsbeispiel 1 beträgt nur 90°C.

[0057] Die Untersuchungen zeigen weiterhin, daß die Sekundäremissionen an Schwefelwasserstoff und Karbonylsulfid bei dem für die Entschwefelung gewählten Wert der Luftzahl von 0,98 bei allen Beispielen und Vergleichsbeispielen nur Bruchteile der Schwefeldioxid-Emissionen darstellen.

[0058] Die Sekundäremissionen hängen im wesentlichen von der für die Entschwefelung verwendeten Luftzahl des Abgases ab. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, gibt es zwei bevorzugte Bereiche der Luftzahl für die Entschwefelung. Der erste Bereich liegt nahe am stöchiometrischen Punkt zwischen etwa 0,97 und 1,0, der zweite zwischen 0,6 und 0,8.

[0059] Zur Bestimmung der für die Entschwefelung benötigten Zeit wurde ein Exemplar der Schwefelfallen von Beispiel 1 wie zuvor an einem mager betriebenen Ottomotor bei 400°C für die Dauer von 5 Stunden unter Verwendung von Kraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 400 Gew.-ppm mit Schwefel beladen. Das Volumen der Schwefelfalle betrug 0,8 Liter. Anschließend wurde die Abgastemperatur bei einer Luftzahl von 1,05 bis auf eine Temperatur von 640°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Luftzahl auf einen Wert von 0,98 und in einem zweiten Durchgang auf einen Wert von 0,95 abgesenkt. Der Volumenstrom des Abgases betrug dabei etwa 102000 NI/h. Das

Entschwefelungsverhalten ist in den Figuren 8 und 9 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

[0060] Wird die Entschwefelung bei einer Luftzahl von 0,95 (Figur 9) durchgeführt, so gibt die Schwefelfalle einen großen Teil der Sulfate zunächst innerhalb einer kurzen Zeit in Form von Schwefeldioxid frei. Allerdings wird ein erheblicher Teil des gespeicherten Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff über einen längeren Zeitraum emittiert. Diese langsame Freisetzung von Schwefelwasserstoff ist verantwortlich dafür, daß für die Entschwefelung eine relativ lange Zeit benötigt wird.

[0061] Wird die Entschwefelung dagegen bei einer Luftzahl von 0,98 (Figur 8) durchgeführt, so wird der Schwefel ausschließlich in Form von Schwefeldioxid freigesetzt. Die Freisetzung des Schwefeldioxids dauert hierbei zwar länger als bei $\lambda=0,95$, das Fehlen einer zeitlich stark ausgedehnten Freisetzung von Schwefelwasserstoff führt aber dazu, daß die Dauer der Entschwefelung im Falle von $\lambda=0,98$ insgesamt deutlich kürzer ist.

[0062] Figur 10 zeigt die Dauer der Entschwefelung bei vier verschiedenen Luftzahlen. Während eine Luftzahl von 0,98 einen in Hinsicht auf die Entschwefelungsdauer sowie Unterdrückung von Schwefelwasserstoff günstigen Wert darstellt, ist es möglich, die Dauer der Entschwefelung durch starkes Absenken der Luftzahl weiter zu verringern. So wird bei einer Luftzahl von 0,75 eine schnellere Entschwefelung erreicht als bei einer Luftzahl von 0,98. Allerdings wird hierbei der freigesetzte Schwefel nahezu quantitativ in Schwefelwasserstoff überführt und muß in diesem Fall durch gesonderte Maßnahmen wieder zu Schwefeldioxid oxidiert werden.

[0063] Figur 11 zeigt die Prozentanteile von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid im Abgas hinter der Schwefelfalle in Abhängigkeit von der Luftzahl während der Entschwefelung. Diese Verhältnisse hängen stark vom Volumen der eingesetzten Schwefelfalle und somit von der Verweilzeit des freigesetzten Schwefeldioxids in der Schwefelfalle ab. Je größer die Verweilzeit im Bereich der Schwefelfalle ist, um so mehr Schwefelwasserstoff wird gebildet.

Patentansprüche

1. Speichermaterial für Schwefeloxide enthaltend ein Magnesium-Aluminat-Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$),
dadurch gekennzeichnet,

daß das Speichermaterial ein Molverhältnis von Magnesiumoxid zu Aluminiumoxid von über 1,1:1 aufweist und daß das im stöchiometrischen Überschuß vorhandene Magnesiumoxid homogen in hochdisperser Form im Speichermaterial verteilt ist.

2. Speichermaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß es mit wenigstens einem der Erkalimetalloxide Kalziumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, dotiert ist.

3. Speichermaterial nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,

daß es zusätzlich wenigstens ein Seltenerdoxid in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, enthält.

4. Speichermaterial nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,

daß es eine spezifische Oberfläche von 100 bis 300 m^2/g aufweist.

5. Speichermaterial nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,

daß es nach Kalzination bei 1050°C für die Dauer von 24 Stunden noch eine spezifische Oberfläche von mindestens 20 m^2/g aufweist.

6. Speichermaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

daß es wenigstens eines der Platinmetalle Platin, Palladium und Rhodium in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Speichermaterials enthält.

7. Speichermaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß es zusätzlich Zeolithe, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid in einem Gewichtsverhältnis des Speichermaterials zu den Zusatzstoffen von 1:5 bis 20:1 enthält.

8. Verfahren zur Herstellung eines Speichermaterials für Schwefeloxide durch Kalzinieren eines Magnesium/Aluminium-Hydrotalcits mit einem Molverhältnis von Manganoxid zu Aluminiumoxid von 1,1:1 bis 10:1 bei einer Temperatur von 400 bis 600°C für die Dauer von 1 bis 10 Stunden.

9. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Speichermaterial nach dem Kalzinieren mit wenigstens einer löslichen Vorläuferverbindung der Erdalkalimetalloxide Kalziumoxid, Strontiumoxid und Bariumoxid imprägniert und anschließend erneut kalziniert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Speichermaterial zusätzlich mit wenigstens einer löslichen Vorläuferverbindung der Seltenerdoxide imprägniert und anschließend erneut kalziniert wird.

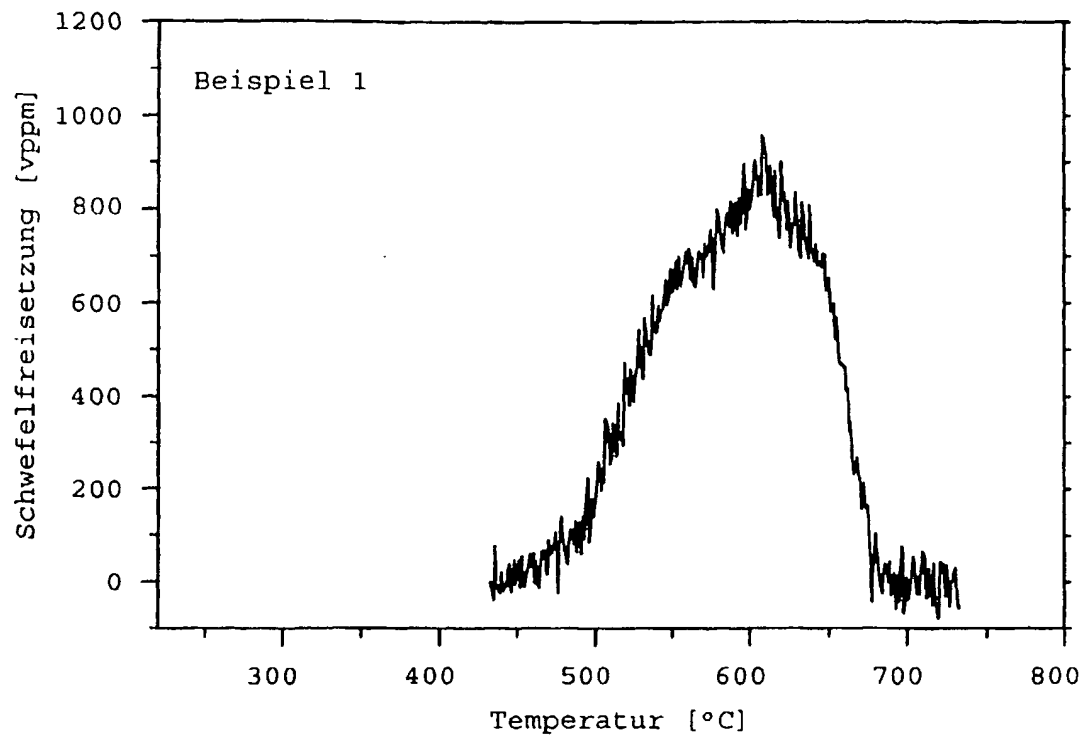
11. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Speichermaterial nach dem Kalzinieren mit einer löslichen Vorläuferverbindung wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium imprägniert wird.

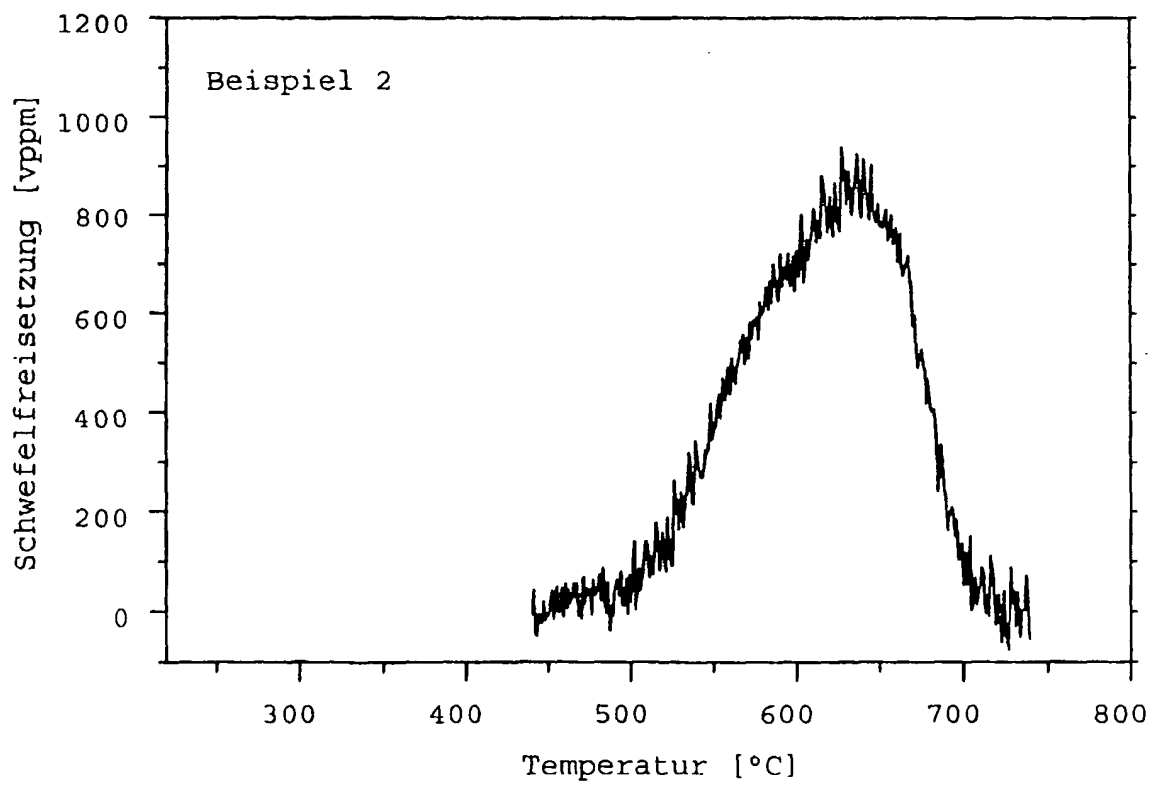
12. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Speichermaterial nach dem Kalzinieren mit wenigstens einer löslichen Vorstufe der Erdalkalimetalloxide Kalziumoxid, Strontiumoxid und Bariumoxid, mit löslichen Vorstufen wenigstens eines Seltenerdoxides und mit einer löslichen Vorstufe wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium imprägniert und anschließend erneut kalziniert wird.

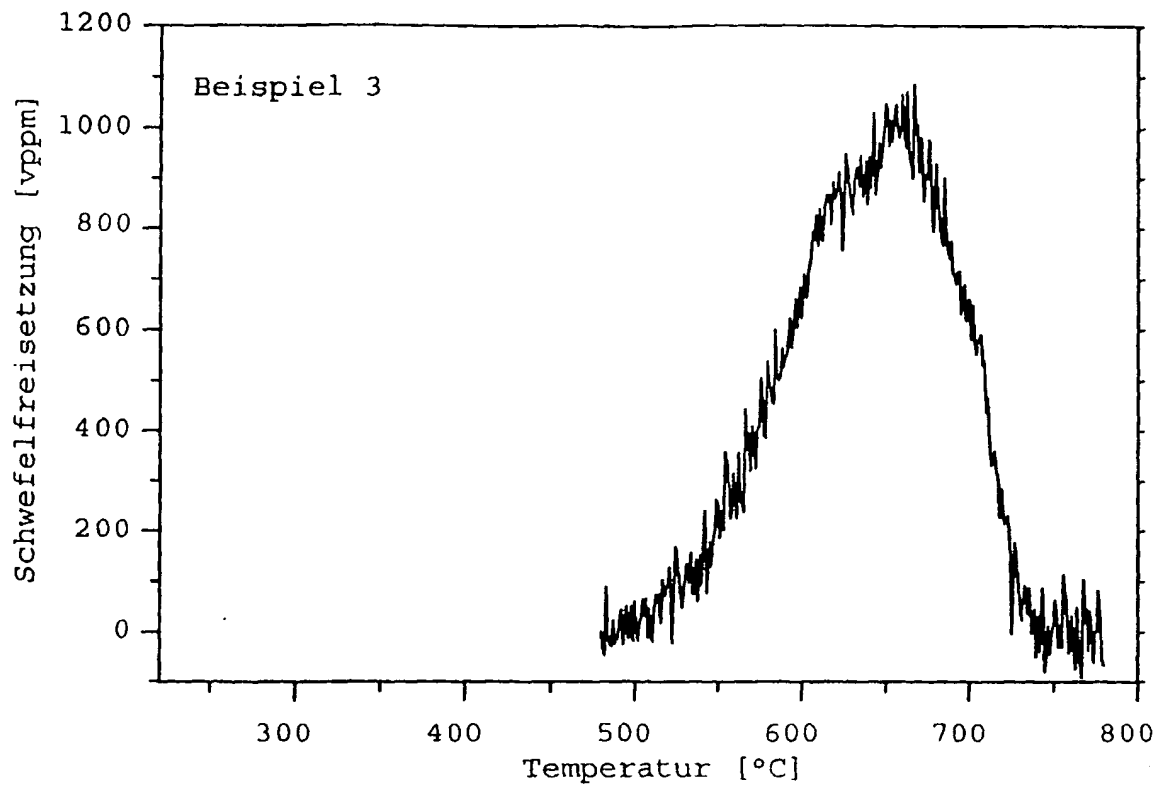
13. Verwendung des Speichermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Speichermaterial für Schwefeloxide in Abgasreinigungsanlagen für Brennkraftmaschinen.



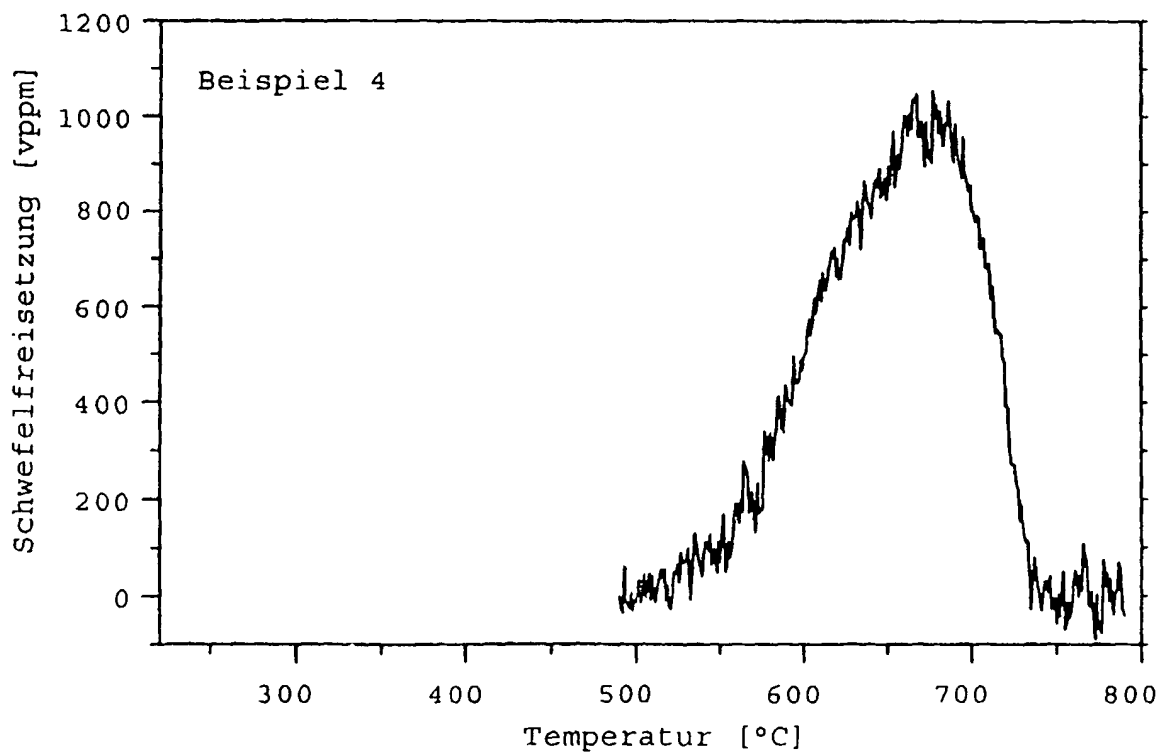
Figur 1



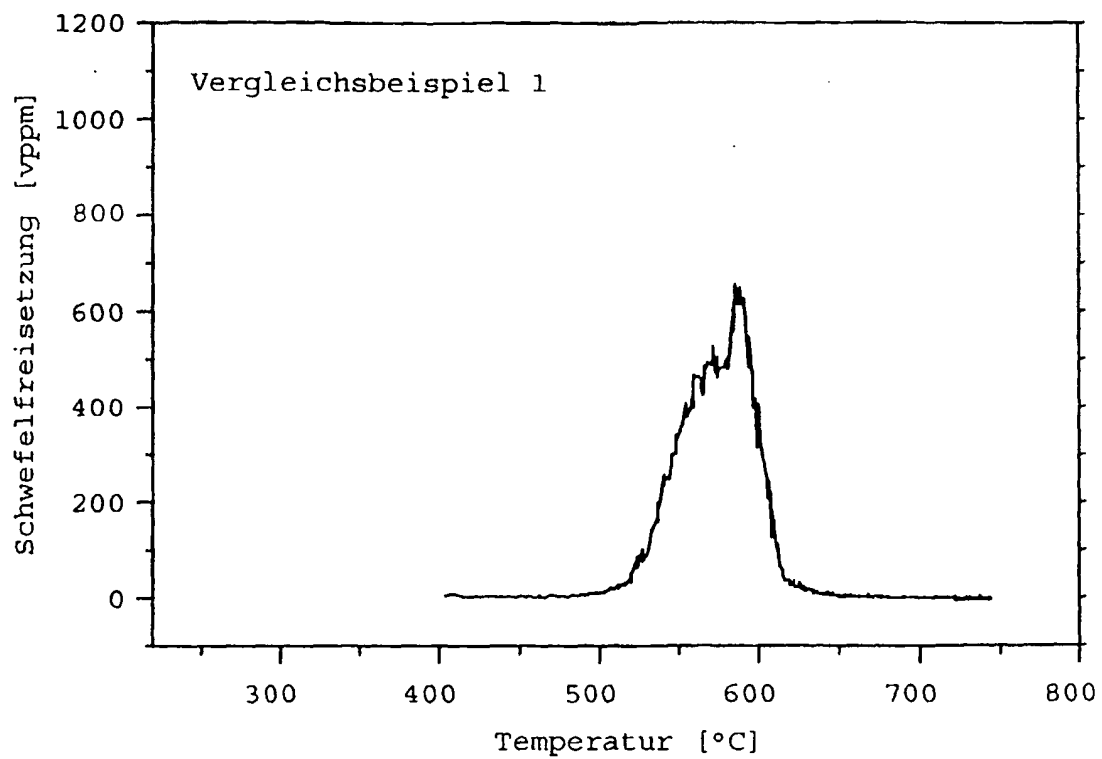
Figur 2



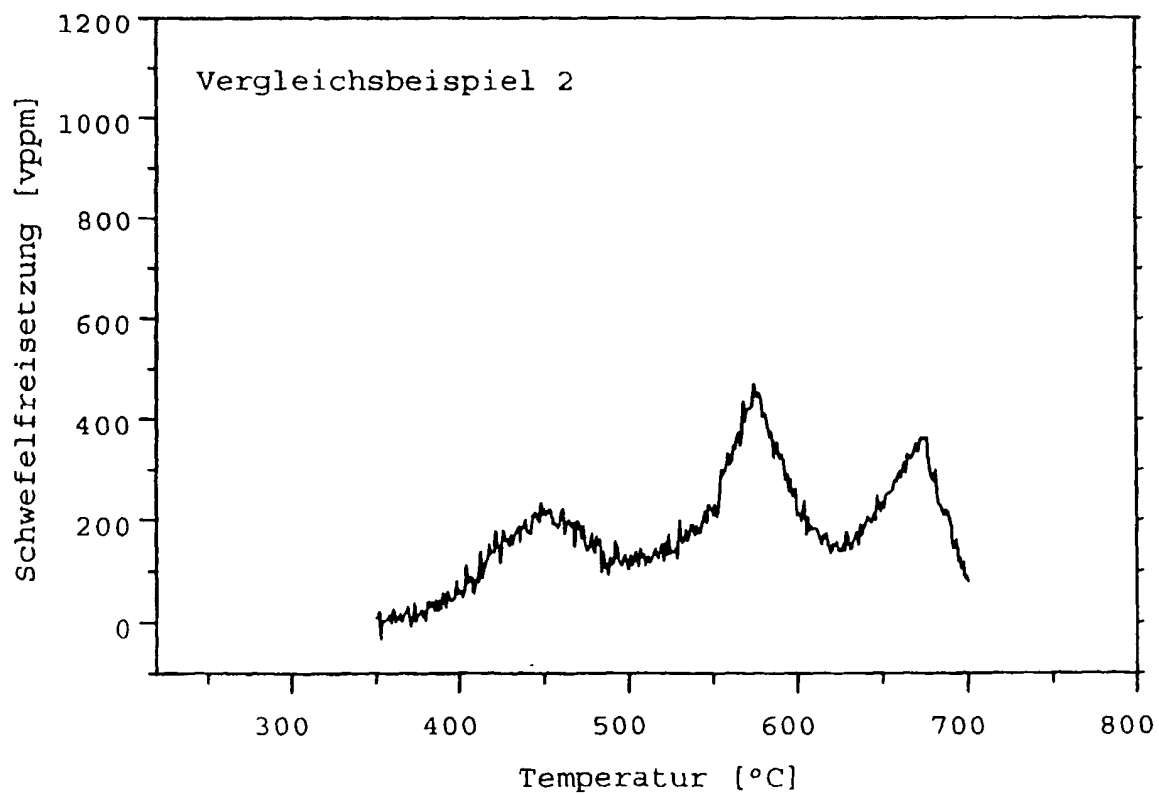
Figur 3



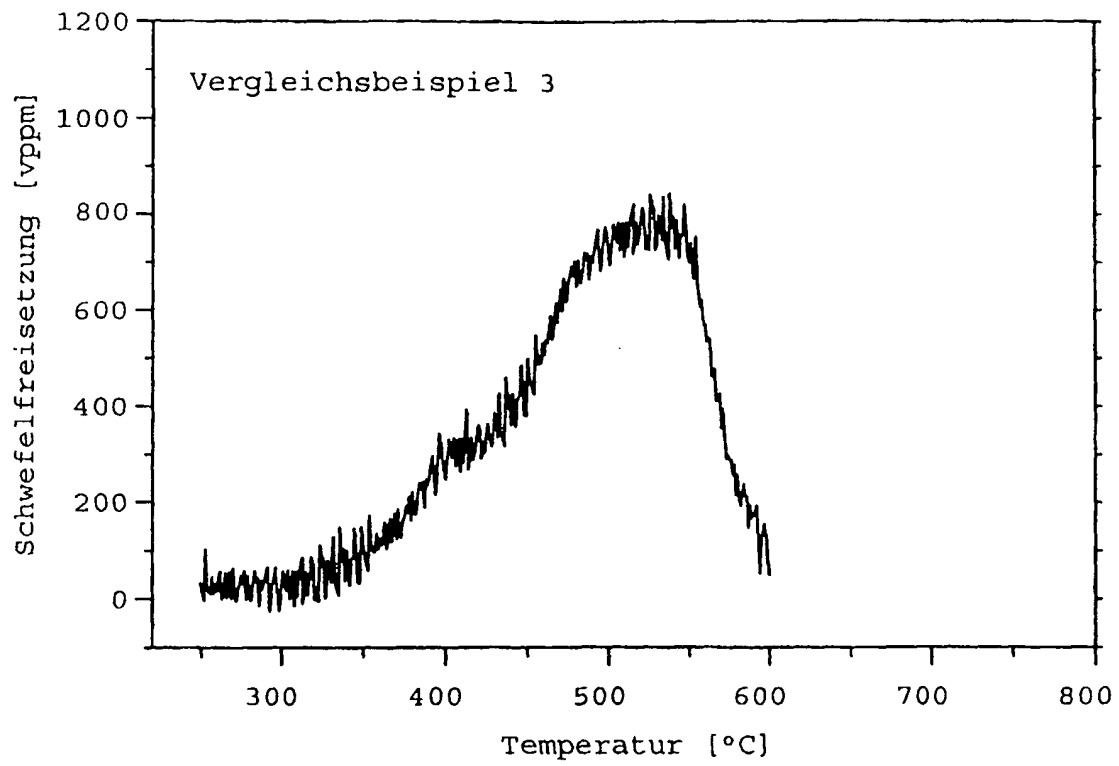
Figur 4



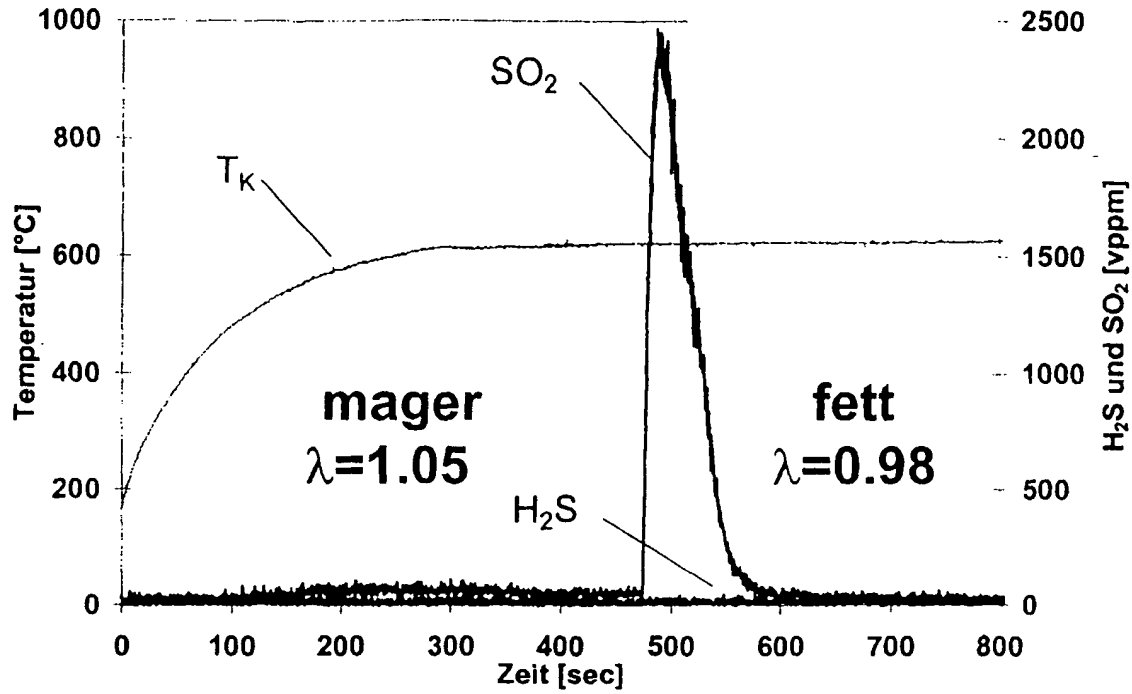
Figur 5



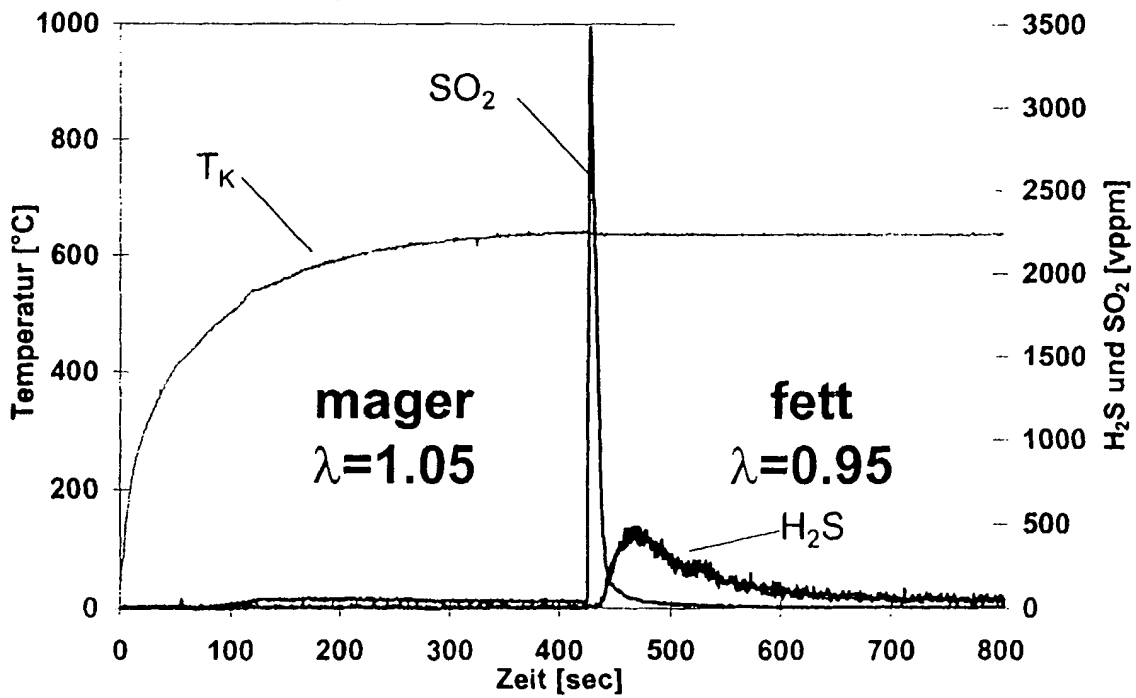
Figur 6



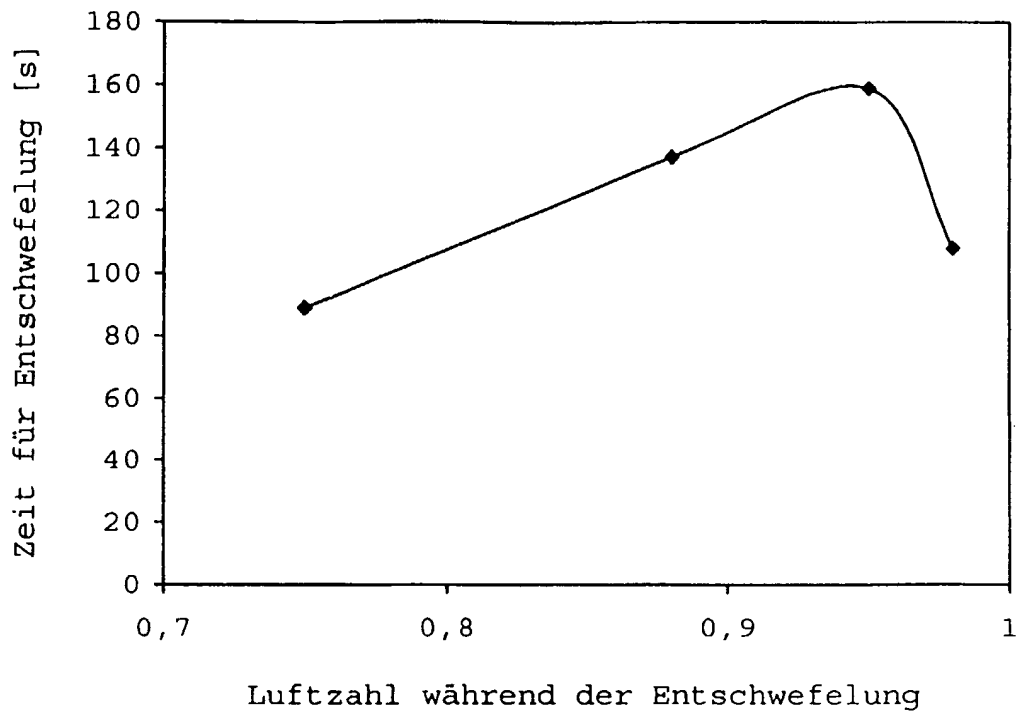
Figur 7



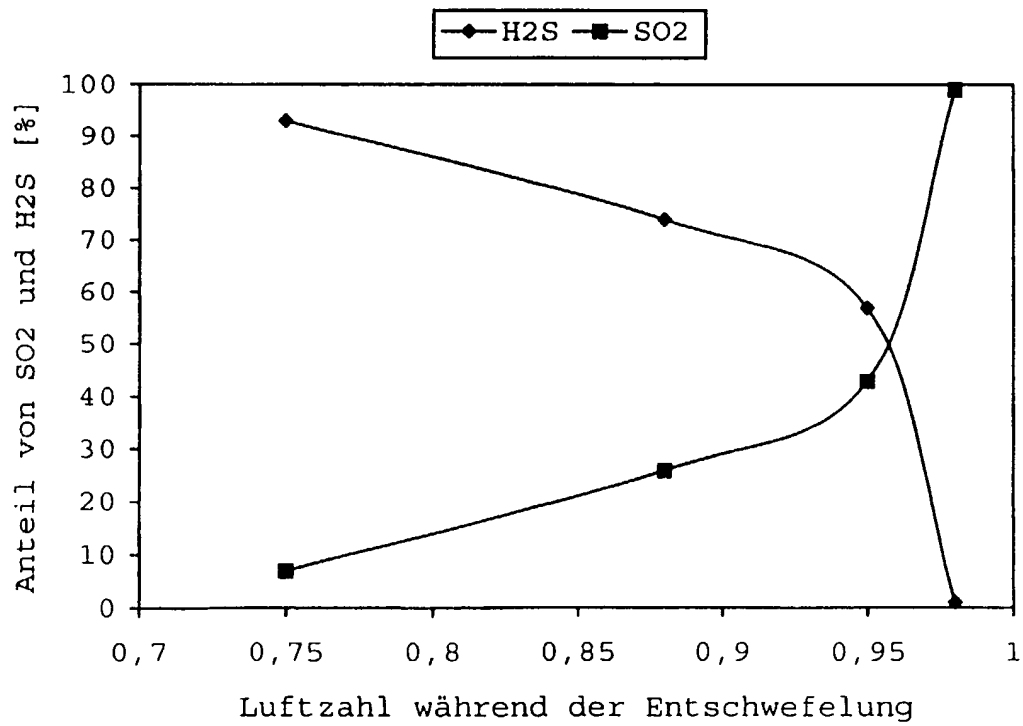
Figur 8



Figur 9



Figur 10



Figur 11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.